

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

09984

A17 P42 (A35)

SHOW 17.06.75

A(4-D, 4-G, 8-M1, 11-C4B, 11-C4D).
219

09984Y/06
SHOWA DENKO KK
17.06.75-JA-072739 (21.12.76) B05d-03/10 B05d-07/02 C23c-03

Treatment of norbornene polymers prior to plating - by soaking in
alcohols opt. contg. water or other solvents

The starting material is at least one ring-broken polymer or copolymer from (a) ring-broken single polymers of norbornene derivs. contg. at least one cyano radical or substd contg. cyano radicals, (b) ring-open copolymers comprising at least two cpds. from the norbornene derivs. and (c) ring-open copolymers comprising at least 50 mol. % of the norbornene derivs. and copolymerising unsatd. cyclic cpds.

The material is soaked in (1) at least one alcohol from methan 1, ethanol, n-propanol and isopropanol, (2) aq. solns. contg. at least 70 vol. % of the alcohols or (3) mixed solns. comprising at least 80 vol. % of the alcohols and below 20 vol. % of other solvents.

J51148771

(19) 日本国特許庁

公開特許公報

特許頭
 (2000円) 昭和50年 6月7日
 特許庁長官 著者 英雄
 1. 発明の名称 ノルガルキン重合体のメッキ方法
 2. 特許請求の範囲に記載された発明の数
 3. 発明者 住所 東京都町田市源野1丁目9番18号
 氏名 新井文夫 (外3名)
 4. 特許出願人 住所 東京都港區芝大門一丁目13番9号
 氏名 (200) 昭和電工株式会社 代表者 鮎木治雄
 5. 代理人 住所 東京都港區芝大門一丁目13番9号
 氏名 井理七 (6579) 両本朗
 56 072739 (外3名)

⑪特開昭 51-148771

⑫公開日 昭51(1976)12.21

⑬特願昭 50-72739

⑭出願日 昭50(1975)6.17

審査請求 未請求 (全10頁)

府内整理番号

7199 47
7199 47
7325 42

⑮日本分類

25(5)K31	60 Int.C12
25(5)K31	B05D 7/02
12 A211	B05D 3/10
	C23C 3/00

物を浸漬前処理することを特徴とするノルガルキン重合体のメッキ方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はシアノ基若しくはシアノ基を含有する被膜系を有するノルガルキン誘導体の開環共重合体、何少なくとも二種の前記ノルガルキン誘導体の開環共重合体及び何少なくとも50モル%の前記ノルガルキン誘導体とこれと共重合可能な他の不饱和環状化合物との開環共重合体から成る群から選定された少なくとも一回の開環共重合体又は共重合体の成形物をメッキするにあたり、何 メタノール、エタノール、1-ブロバノール及びイソブロバノールのうちの少なくとも一種のアルコール、

何 前記アルコールを少なくとも70容積%の濃度で含む水溶液並びに
 何 少なくとも80容積%の前記アルコールと、多くとも20容積%の他の溶剤との混合溶液のいずれかの液中に前記開環共重合体又は共重合体成形

物を浸漬前処理することを特徴とするノルガルキン重合体のメッキ方法。

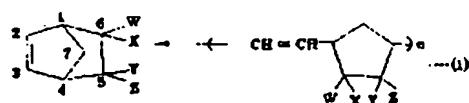
本発明者はシアノ基若しくはシアノ基を含有する

被膜系を有するノルガルキン誘導体の開環共重合体

又は該ノルガルキン誘導体同士若しくは該ノルガルキン重合体と他の不饱和環状化合物との開環共重合体の成形物のメッキ方法に関する。

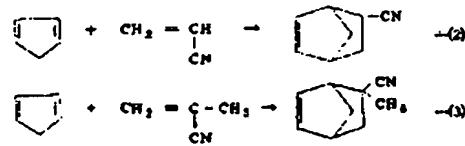
本発明者らの一部は少なくとも一つのシアノ基を含有するノルガルキン誘導体を特徴を触媒系を用いて開環重合させる方法を見出し、特開昭49-100500号公報及び特開昭49-87999号公報に既に説明した。

この後者によれば、下記式に示すようなノルガルキン誘導体の開環重合が高収率で行きわれ、二重結合と五員環を主鎖の繰り返し単位に有する開環重合体が得られる。



上記(1)式においてW, X, Y, Zには種々の置換基が考えられるが、ここに挙げる少なくとも一つのシアノ基又はシアノ基を含む置換基を有するノルマルキン誘導体の開環重合体は、W, X, Y及びZの4置換基のうち少なくとも一つがシアノ基又はシアノ基を含む置換基(例えば、
-CH₂CN, -CH₂CH₂CN, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-
CN, -CH₂CH=C(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CN)等)であるものをいう。例えばノルマルキン誘導体モノマーをシクロヘンタジエンとアクリロニトリル又はメタクリロニトリルとからデュールス・アルダー反応により合成した場合には、下記式(2)及び(3)に示すように前記(1)式の5又は6の位にCN基、又はCN基及びCH₂CN基(他の置換基はすべて水素)のついたものが得られる。

特開昭51-148771(3)



その四多數の、これらに類似せるノルマルキン誘導体モノマーが考えられるが、これらについて前記の公開特許公報又は雑誌「プラスチックス」24, No. 10, 第91頁～第12頁に詳細に記載されているのでここでは省略する。

前記した少なくとも一つのシアノ基又はシアノ基を含む置換基を有するノルマルキン誘導体の開環重合体(以下単にシアノ系ノルマルキン重合体と略称する)は透明性をもち、耐熱性やガス遮断性にすぐれ、且つ広い温度範囲において良好な耐候性をもつ耐候性高分子材料である。例えば、シクロヘンタジエンとアクリロニトリルから合成した前記5-シアノ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプタン-2の開環重合体は、ピカット軟化温度が130～135℃と可なり高く、しかも抗張力が

約500 kg/cm²(プレス試片)、衝撃値が約2.71～2.81J、ノブリと機械的特性にもすぐれ、ポリカーボネート、ナイロン、ポリアセタールなどによく類似している。従つて、耐候性を要求される機械的特性にすぐれた射出成形品を提供できる可能性をもち、例えば、樹脂部品類、電気器具部品類、音響機器、樹脂材料などへの用途展開が期待される。

本発明者等はこのシアノ系ノルマルキン重合体又は共重合体のノック方法について種々検討した。一般にプラスチックのノックにおいて最も重要なことはプラスチック本体とノック材との衝撃力を高めることであり、例えはABS樹脂では樹脂-クロロム酸銀のエッティング液でプラスチックの表面が酸蝕的に粗面化されると同時に粗面化された表面に防水性が付与され、これによつて密着性に優れたノック材が得られる。然るに、本発明者等は前記各種ノルマルキン誘導体の開環重合体又は共重合体成形物をノックするにあたり、その表面の粗面化条件を検討した結果、一般にABS樹脂をどこに用いる樹脂-クロム酸銀のみ又は酸化性

のない硫酸若しくは硝酸成いはこれらの水溶液などのみでは、その組合比、濃度、浸漬温度又は浸漬時間などの条件をどんなに変えても、エフテンクの溶解が防ぐなければ化学的の反応でフタレを生じ、エフテンクの形成が防ければ苦材にクラックが入つたりして満足な精面化条件が存在しないことを確認した。

従つて本発明者等は前記各種ノルマルキン誘導体の開環重合体又は共重合体成形物のノック前処理方法について観察研究した結果、前記各種ノルマルキン誘導体の開環重合体又は共重合体成形物を、通常のノック処理を施す前に、メタノール、エタノール、n-ブロノール又はイソブロノールなどの脂防族低級アルコール又はこれらの低級アルコールと水、油の溶剤などとの混合浴液から成る前処理液中に浸漬前処理して表面異常を起させることにより、耐候性にすぐれ且つ表面光沢の良好的ノック材が得られることを見出し、本発明をするに至つた。

本発明に係る前記各種ノルマルキン重合体又は

共重合物のメタや方法性。

少なくとも一つのシアノ基若しくはシアノ基を含有する既製者を有するノルボルネン誘導体の開環单重合体、少なくとも二種の前記ノルボルネン誘導体の開環共重合体及び少なくとも50モル%の前記ノルボルネン誘導体とこれと共に重合可能な他の不飽和環状化合物との開環共重合体から成る群から選定された少なくとも一種の開環單合体又は共重合体の成形物をメタにするにあたり、

(4) アクノール、エタノール、オブロバノール及びイソブロバノールのうちの少なくとも一種のアルコール、

(5) 前記アルコールを少なくとも70容積%の濃度で含む水溶液並びに

(6) 少なくとも80容積%の前記アルコールと、多くとも20容積%の他の溶剤との混合溶液のいずれかの液中に上述既製開環單合体又は共重合体成形物を浸漬前処理することから構成される。

本発明で使用されるノルボルネン誘導体ポリマーとしては、シアノ基ノルボルネン誘導体を開環單

合して得られる開環单重合体、少なくとも二種

のシアノ基ノルボルネン誘導体を開環共重合して得られる開環共重合体及び少なくとも50モル%のシアノ基ノルボルネン誘導体とこれと共に重合可能な他の不飽和環状化合物との開環共重合して得られる開環共重合体を含む。

本発明で用いられるシアノ基ノルボルネン誘導体は前述の如くノルボルネン(ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2)の5及び/又は6の位置に少なくとも一箇のシアノ基又はシアノ基を含む既製基を有するもので、その他の既製数1~20のアルキル基若しくはアルケニル基、既製数4~20のシクロアルキル基、既製数6~20のアリール基又は既製数7~20のアラルキル基などの炭化水素基が置換したものを含む。このような化合物としては、例えば、5-シアノ-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5-シアノ-5-メチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5-シアノ-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5-シアノ-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5,5-ジブロキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5,5-ジブロキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5,5-ジメトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5-メタカルボメトキシ-5-ヘプテル-6-オクテル-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、などのような少なくとも一つのエスチル基又はエスチル基を含む置換基を有するノルボルネン誘導体、5-メトキシ-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5-ブロキシ-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5-メトキシメチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2などのような少くとも一つのユーテル基又はエーテル基を含む置換基を有するノルボルネン誘導体、N-アブチ

がわけられる。

本発明で用いられる、上記シアノ基ノルボルネン誘導体と共重合される不飽和環状化合物としては、例えば、5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5-ブロキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5,5-ジブロキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5,5-ジメトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5-メタカルボメトキシ-5-ヘプテル-6-オクテル-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、などのような少くとも一つのエスチル基又はエスチル基を含む置換基を有するノルボルネン誘導体、5-メトキシ-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5-ブロキシ-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5-メトキシメチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2などのような少くとも一つのユーテル基又はエーテル基を含む置換基を有するノルボルネン誘導体、N-アブチ

3,6-メチレン-1,2,3,6-テトラヒドロシスフルオロメチド、N-ブエニル-3,6-メチレン-1,2,3,6-テトラヒドロシスフルオロメチド、N-ブチル-3,6-メチレン-1-メチル-1,2,3,6-テトラヒドロシスフルオロメチド、N-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン-5-スピロ-3'-(N-置換サクシンイミド)、N-ブチル-3,6-メチノ-2-メチル-1,2,3,4,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン-2,3-ジカルボキシイミドなどのようを少なくとも一つのN-置換環状イミド結合を有するノルボルネン誘導体、3,6-ジクロメチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、3-クロルメチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5-クロル-5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5-メタクロルエナル-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2などのようを少なくとも一つのヘロゲン原子又はヘロゲン原子を含む置換基を有するノルボルネン誘導体、3,6-メチレン-1,2,3,6-テトラヒドロ-シス-フタリフクランヘイドライド、3,6-メチレン-1,2,3,

6-テトラヒドロ-ジス-フタリジタアンハイド
ライト、3,6-メタノ-コ-ノテル-1,2,3,6-
ナトロヒドロジスフル酸水物、5,8-タタノ
-コ-ノテル-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒド
ロナフタレン-2,3-ジカルボン酸水物をどの
ような少なくとも一つのカルボン酸水物結合を
有するノルボルタン誘導体、3-(2-ビリジル)
-ビンクロ(2,2,1)-ヘブテン-2、5-(3-
ビリジル)-ビンクロ(2,2,1)-ヘブテノ-2、
5-(2,6-ジメチル-4-ビリジル)-ビンク
ロ(2,2,1)-ヘブテン-2、5-(2-キノリル)
-ビンクロ(2,2,1)-ヘブテン-2をどのよう
にノルボルタンの3及び/又は6位間に少なくとも
一つの電荷原子を含む芳香族複数環(例えば、
ビタシン環、キノリン環)を有するノルボルキン
誘導体及び環状オレフィン系化合物などが含まれ
れる。この環状オレフィン系化合物としては、
1,5-シクロオクタジエン、シクロベンタジエ
ン、1,3,5-シクロドデカトリエン、1-クロル
-1,5-シクロオクタジエン及びノルボルナジエ²⁰

特開昭51-143771(4)
ンのようだ民法-契約二重結合を少なくとも二回
有する单環又は多環の芳香族環状ポリエン系化合物
、シクロブテン、シクロヘプテン、シクロオク
テン及びシクロドデセンなどの単環状ケレ
フィン系化合物及びビニクロ[2,2,1]-ヘブ
テン-2(ノルボルキン)、5-メチル-ビニク
ロ(2,2,1)-ヘブテン-2、6,5'又は5,6-ジ
メチル-ビニクロ(2,2,1)-ヘブテン-2、1.
4;5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オク
タヒドロナフタレン、2-メチル-1,4;5,8-
ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナ
フタレン、イソプロロベニル-ビニクロ(2,2,1)-
ヘブテン-2、2-エーブコビル-1,4;5,8-
ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナ
フタレンなどのような多環式オレフィン系化合物
などがあげられる。これらの誘導共合体につい
て不透明者の1部は、既に、たとえば特開昭
49-77993に検索している。

これらの单環体は、タンクステン及び/若しく
はセリブデン化合物と有機アルミニウム化合物、²⁰

又はこれらの化合物と、水、過酸化物、エガサ
サイド系化合物、有機ハログン化合物、アセタール系
化合物、アルコール類、カルボン酸類、アミン系
化合物、リン含有有機化合物、硅黄含有有機化合物
とを組合せた触媒系により低分子よく陽離子結合又は
共重合させることができる。

前記シアノ系ノルボルキン誘導体の開環共合体
又は共重合体の使用物は、前記低級アルコール又
はこれと水若しくは前記各種酸との混合液から
成る触媒浴中に浸漬後、成形体を水洗し、
引き続いてABS樹脂などに一般に適用される健強
-クロム酸溶液等でエフテンした後塗化銀-メ
タセチル中に浸漬して感光性を付与し、次に塗化
パラジウムの水溶液中に浸漬して活性化した後、
所謂還元型の塗膜溶液中に浸漬して表面を金属を
析出させて導通性を与え(所謂化學銀)、更にこれ
を陰極として電界メソキを施すことによりメソ
キ層の導通性もよく且つ美しい外観を呈するメソ
キ製品とすることができるのである。

なお、前記成形物に、PVC、ABS、AS、ACR、PS など

の高吸水、NBR、PBR、SBRなどのゴム、タルク、炭
酸カルシウム、硫酸カルシウムなどの充填剤などが混
合されていても本発明は適用される。

前記各種ノルボルキン誘導体の開環共合体又は
共重合体又は形態の前處理浸漬液は、一般にメタノ
ル、エタノール系の処理液を用いる場合には、
例えば1.5~2.5℃程度の低温で行うのが好まし
く、ヨーロピアノール、イソブロノール系の処
理液を用いる場合には、例えば3.0~4.0℃程度
の比較的高温が好ましい。一方、脱脂時間は使用
アルコールの種類、濃度などにもよるが、一般に
莫々20分間程度で、通常は約3~10分間位が
作業性をどちらみて好ましい。なお、この前處理
は、過度時間が長いほどまた露度が高い程、密着力
は向上するが、表面が荒れたり、クラックが発生
し易くなったりする。また前記各種の低級アルコー
ルの中、メタノールを用いた場合に最も密着力に
優れる。

前處理浸漬液として前記低級アルコールと水と
の混合溶液を用いた場合の所要のメソキ性能を保²⁰

られる水の混合比率は高々 30 容積分であり、20 容積分以下であることが好ましい。水の混合比率が 30 容積分を超えると、十分な溶解効果が得られず、化学剤の反応でフタレを生じ好ましくない。次に前記低級アルコールと一液以上の他の媒剤との混合溶液を前処理液槽として用いた場合には、硝酸銀の混合比率は高々 20 容積分、好ましくは 10 容積分以下である。銀剤の混合比率が 20 容積分を超えると、影響溶解作用が過度になり、最終シッキ仕上り面の光沢が失われて好ましくない。

をかここにいう他の媒剤とは、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン及びエチルベンゼンのようオクタノン 6~9 の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン及び 1,4-ジオキサンのようを炭素数 4~6 の環状エーテル類、ジメチルスルホキオキサイド及びジエチルスルホキオキサイドのようを炭素数 3~4 のジアルキルスルホキオキサイド類、N,N-ジメチル又はジエチルホルムアミド及び N,N-ジメチル又はジエチルアセトアミドのようを炭素数 3~

過マンガン酸カリ系では過マンガン酸カリ濃度を 10 容積分以下にするのが好ましく、カ性ソーダ-硝酸銀系ではカ性ソーダ 10 容積分以上の水溶液に浸漬した後に硝酸銀に浸漬し、硝酸-硝酸銀系では 50 容積分以下の節液に浸漬した後に硝酸銀に浸漬するのが好ましい。また、本発明の前処理液にガスとしてアルゴン、水蒸気などを使用するプラズマ照射处理を施しこの浸漬に変えることもできる。

をか前処理液の浸漬液として、本発明においては、一般に用いられない硝酸銀系、カ性ソーダ-硝酸銀系、硝酸-硝酸銀系を用いることができる、この場合クロムといつた重金属を浸漬液中に含まず、メツキ处理後の硝酸處理上利点が大きい。

本発明に従つたメツキ方法のシッキ処理は、ノクノールなどのアルコール浴液によつて表面成形物の表面粗面層が溶解されて脱水性を付与し、そこへクロム酸銀などが浸透して適当に樹脂表面を粗面化し、従つてメツキが乗つた時の耐候性が良

特開昭51-148771(5) 1
6 の N,N-ジアルキルカルボン酸アミド類、二塩化メタン、二塩化エタン、二塩化プロパン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン及びベンジルクロライドのようを炭素数 1~7 のヘロゲン化炭化水素、アセトン、メチルアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、エチル-1-ブチルケトン、ジイソブチルケトン及びシクロヘキサノンなどのようを炭素数 3~12 のケトン類並びにギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸-1-ブチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸-1-ブチル、船尾メチル、船尾-1-ブチルのようを炭素数 2~12 のエステル類をいう。

本を明にみける前処理液の浸漬液としては、前述した硝酸銀-クロム酸系のほかに、一般に用いられていない硝酸銀系、硝酸銀-過マンガン酸カリ系、カ性ソーダ-硝酸銀系、硝酸-硝酸銀系も採用できる。そして通常の浸漬時間 3~10 分に対して、硝酸銀系では 30~70 容積分、硝酸銀-

く通常に外観良好なメツキ製品が得られるものと見れる。この前処理での摩擦作用は程度であることが必要であつて、例えば二塩化エチレンなどの良磨剤を単独に用いると表面のアレが残るしく、メツキ製品のフタレ現象がなく耐候性も良好であるが、メツキ表面の光沢を部分的又は全体的に喪失し、専品価値その他の実用性が損われて好ましくない。

以下、実施例從つて本発明方法を更に詳しく述べる。

実施例 1

乾燥した後、充分運営交換した 40% のステンレス製のオートクレーブに单體として使用面積に相当薄層液を用いて液圧下で蒸煮した 6.0 脱水の 5-シアノ-ビンクロ [2,2,1]-ヘプテン-3、過酸として使用直前に水素化カルシウムを用いて脱水および荷重蒸煮装置を用いて蒸煮して精製した 6.0 脱水の 1,2-ジクロロエタンならびに分子量調節剤として脱水および精餾して精製した 6.5.8 脱水の 1-ヘキセン-1 (单體)に対して

1.0 セル L) を仕込み、充分攪拌した。この溶液に重合触媒として六塩化タンクスチタンの 1.2 - ジクロロエタン溶液 (0.2 セル/L) 1.5 1.2 mL, 1.1 - ジエトキシエタン [(CH₃CH₂O)₂C₂H₅] (第三成分として) の 1.3 - ジクロロエタン溶液 (0.8 セル/L) 1.8 1.2 mL およびジエチルアルキルオウムクロライドの 1.2 - ジクロロエタン溶液 (1.0 セル/L) 1.8 1.6 mL を加え (単量体 1 モルに対して六塩化タンクスチタン 0.6 モリセル, ジエチルアルキルオウムクロライド 3.6 モリセル)。1.1 - ジエトキシエタン 1.9 モリセル、各溶被の溶媒として使用した 1.2 - ジクロロエタンは前記と同様 (C精製)、よく搅拌しながら 70°C において 2 時間重合を行なつた。重合終了後、反応系 (重合系) を放冷してほぼ室温にまでから、反応生成物 (開環化合物) および始発生産などと含む溶液をオートクレーブから取り出した。この溶液に 200 mL のセノエタノールアミンを添加し、よく搅拌してから多量 (約 80 L) のメチルアルコールに上記の溶液をよく搅拌しながら投入して開環化合物をアセト

特開昭51-14877 (6) / 1
ン / メチルアルコール系で抽提 - 蒸留を 2 回繰り返した。ついでこの開環重合体を塩化メチレンに溶解した。この溶液に 1 モル濃度のトリポリリソルブナトリウム水溶液で洗浄を行ない、さらに純水で 3 回洗浄を行なつた。開環重合体をアセトンで約 1.0 重量% になるように希釈した後、多量のメチルアルコールを用いて沈殿させた。得られた開環化合物を 45°C において減圧下で 48 時間乾燥を行なつた。その結果、3.2 2% の白色のフレーダ状の重合体が得られた。この重合体の起元粘度 ($\eta_{\text{M}} = 0.5 \text{ mL/g}$) は 0.53 であつた。

上記方法では 1.3 - シアノ - ピシタ [2,2,1]-ヘプテン - 2 の開環化合物を粉末にし、この粉末 1.0 重量% に安定剤として 0.5 重量% の 2,6 - 1,4 - ジ - 第 3 級 - プチル - 9 - クレゾールを添加し、メンブラー混合液を用いて均一に混合し、25mL の押出機によりラベットとなし、これを 3 オンスのスクリュー - インライン型射出成形機を用いて 3 層の長方形平板 (5.0 mm × 8.0 mm) に成形し 20

4

た。次いで、この成形板をメタノール液中に常温で 5 分間反復前処理を施し、水洗後これを硫酸 - クロム酸混液 ([H₂SO₄] 4.00 mol/L, [CrO₃] 2.09 mol/L) 中で 60°C で 10 分間浸漬後エクサンダし、充分に水洗後更に常温で塩化第一メスの塩酸強性液に 2 分間及び塩化ペラジウムの塩酸浴液中で約 1 分間浸漬して上記良品平板の表面に重合性付与処理及び活性化処理を施した。

次いでこれを常温で市販の化学鋼メカニカル中に約 1.5 分間浸漬してその表面に厚さ 0.5 μ の金属膜の被覆を形成した後、更に電解用酸性溶液で電流密度 2 ~ 3 A/dm² の条件で 1 分間通電したところ、上記の金属鋼表面に更に電解熱のメカニカル被覆が約 4.0 μ の厚さで形成された。

得られたメカニカル被覆は美しい金属感を呈したもののが得られ、メカニカルの滑落性は、サンプルに 10 本の切れ目を入れ、引張試験機によつて毎分 1.0 cm の引張速度及び 90° の引張角度で引張り耐離強度を測定した結果、2.3 2 kg/cm² と優れた滑落性を示した。

実験例 2 ~ 1 1 及び比較例 1 ~ 1

実験例 1 の方法で得られた 1.3 - シアノ - ピシタ [2,2,1]-ヘプテン - 2 の開環化合物から実験例 1 と同様にして調製した射出成形平板を得て、前処理後、硫酸 - クロム酸混液及び前処理時間と第 1 表に示すように色々活性化させて前処理し、水洗後硫酸 - クロム酸混液 ([H₂SO₄] 4.00 mol/L, [CrO₃] 2.09 mol/L) 中で 60°C 、 10 分間浸漬エクサンダし、次いで充分水洗して実験例 1 と同様に重合性付与から電解メカニカルまでの処理を順次施した。得られたメカニカルの滑落性を実験例 1 と同様にして測定した。結果を第 1 表に示す。

以下余山

13

20

第1表

実験例No.	前処理液	測定 温度		メタノール濃度(%)	メタノール量(g/cm ³)	外観
		時間	温度			
実験例 2	メタノール	2.5	3	2.04	光沢美観	
3	メタノール	2.5	3	2.45	メタノール	
4	メタノール	3.5	3	2.43	メタノール	
5	エタノール	2.5	3	1.57	メタノール	
6	メタノール	2.5	3	1.98	メタノール	
7	メタノール	3.5	3	1.78	メタノール	
8	エーテル	3.5	1.0	1.36	メタノール	
9	メタノール	4.5	1.0	1.94	メタノール	
10	ソルブロバノール	3.5	1.0	1.30	メタノール	
11	メタノール	4.5	1.0	1.82	メタノール	
比較例 1	メタノール	4.5	1.0	0.42	スキップ	
2	エーテル	4.5	1.0	0.43	スキップ	
3	グリセリン	6.0	1.0	0.15	スキップ	
4	ベンジルアルコール	2.5	1.0	0.29	クラック	
5	シクロヘキサン	2.5	1.0	0.13	スキップ	
6	二塩化エチレン	3.5	3	0.91	クラック	
7	アセトン	2.5	3	0.58	メタノール	
8	MEK	2.5	3	0.51	メタノール	
9	DMP	2.5	3	0.47	メタノール	
10	酢酸エチル	2.5	3	0.52	メタノール	
11	前処理なし	—	—	0.09	スキップ	

MER、DMF又は酢酸エチルとを混合した液を用いてそれぞれ常温で5分間浸漬処理した。水洗後、実験例1と同じ組成の硝酸-クロム酸混液中に60℃で10分間浸漬エクランダし、実験例1と同じに電解メタノールまでの處理を施した。丹られたメタノールの剥離強度を実験例1と同様にして測定し、結果をメタノール溶液の外観と共に第2表に示す。

第2表の結果から明らかなように、前処理液組成においてアルコールと混合される水又は各種溶剤の比が40容積%以上になるとメタノール溶液にスキップやクラックが発生して表面外観が損なう実用的でないことを確認した。

以下余白

特開昭51-14877号

第1表の結果から明らかなように、アルコールでは炭素数1~3の脂肪族アルコールを純粋液体として用いた場合に实用性のある剥離力(剥離強度)を示したが、炭素数4以上の脂肪族アルコール、多価アルコール、芳香族アルコール、脂肪族アルコールの場合は本発明の前処理効果を呈さず实用性ある剥離力を示さないばかりか、メタノール面にスキップ(skip)現象と呼ばれるフタレが発生して好ましくなかった。また使用ノルガルネン樹脂を含むに対する反応剤である二塩化エチレン、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、N,N-ジメチルカルボキシアルデヒド(DMP)、酢酸エチルなど溶剤を単独で前処理液として用いた場合には、剥離力はある程度改善されるものの、メタノール面が荒れ、クラックが発生して实用性のないことが確認された。

実験例12~21及び比較例12~14

実験例1の熱塑性高分子から実験例1と同様にして射出成形平板を作成し、前処理液として炭素数1~3の脂肪族アルコールと、水、アセトン、

第2表

実験例No.	前処理液組成	測定 温度		メタノール濃度(%)	メタノール量(g/cm ³)	外観
		時間	温度			
実験例12	メタノール 90	水	10	1.35	光沢美観	
13	メタノール 70	水	10	0.98	メタノール	
14	メタノール 90	アセトン	10	2.62	メタノール	
15	メタノール 90	MEK	10	2.55	メタノール	
16	メタノール 90	DMP	10	2.59	メタノール	
17	メタノール 90	酢酸エチル	10	2.74	メタノール	
18	メタノール 80	水	20	1.61	メタノール	
19	エタノール 90	水	10	2.01	メタノール	
20	エタノール 80	水	20	1.18	メタノール	
21	エーテル 90	水	10	1.40	メタノール	
比較例12	メタノール 80	水	40	0.38	スキップ	
13	メタノール 70	酢酸エチル	30	1.32	クラック	
14	メタノール 40	水	60	1.31	メタノール	
15	エタノール 60	水	40	0.88	メタノール	
16	エーテル 60	水	40	0.85	メタノール	

30

実験例 22~27 及び比較例 17~18

乾燥後、充分空氣置換した 2.0 L のステンレス製オートクレーブに单量体として実験例 1 と同様にして精製した 2.0 g L⁻¹ (1.7 モル) の 5-シアノ-ビシクロ [2.2.1] -ヘプテン-2 及び精密減圧装置を用いて減圧下で蒸留精製した 0.43 g (0.2 モル) の 5-シアノ-ビシクロ [2.2.1] -ヘプテン-2、溶媒として使用直前に水素化カルシウムを用いて脱水及び蒸留して精製した 11.4 g の 1,2-ジクロロエタン並びに分子量調節剤として脱水および蒸留して精製した 24.6 g の 0-ヘキセン-1 (单量体に対して 1.0 モル%) を仕込み、充分攪拌した。この溶液に重合触媒として六塩化タンクステンの 1,2-ジクロロエタン溶液 (0.2 モル / L) 1.0~0.4 g、1,1-ジエトキシエタン (第三成分として) の 1,2-ジクロロエタン溶液 (0.6 モル / L) 1.0 g をよりジエチルアルミニウムクロライドの 1,2-ジクロロエタン溶液 (1.0 モル / L) 1.20 g (单量体重量 1 モルに対して六塩化タンクステン 1.0 ミリモル、ジエ

タルアルミニウムクロライド 6.0 ミリモル、1,1-ジエトキシエタン 3.0 ミリモル) を加え、70℃においてよく搅拌しながら 5 時間混合を行なつた。重合終了後、実験例 1 において開閉重合体を精製したと同じ方法で精製を行なつた。その結果、2.41 g のほぼ白色の粉末状の重合体が得られた。この重合体の元素分析を行なつたところ、5-シアノ-ビシクロ [2.2.1] -ヘプテン-2 を 1.8 モル含有する共重合体であることがわかつた。得られた重合体の過元佔率 (DME 中、重質 3.0 ℃、濃度 0.1 g / dL) は 0.49 である。

この開閉重合体 1.00 g を重油に安定剤として 0.5 重量部の 2,6-ジ-3-メチル-ブチル-テレゾールを実験例 1 と同様にして混合し、射出成形平板を形成した。この平板をメタノール浓度 3~5 又は 10 分間浸漬し、水洗後、硫酸-クロム酸混液 (A 液又は B 液) を用いて 60℃、10 分間エクチング処理し、次いで実験例 1 と同様にして電解etchingまでの処理を施した。結果を第 3 表に示す。

第 3 段から明らかのように、メタノール処理を行つた場合には重複度の異なる二つの強度-クロム酸混液 A 及び B のいずれでエントチング処理した場合にも実用に十分な強度性 (重複度、A 液處理 > B 液処理) 及び外観を示したが、処理を行なわない場合はいずれも不足であつた。

第 3 表

実験例又は 比較例 No.	メタノール 前処理時間 (分)	強度-クロム 酸混液 グレード	割離 メフキ 強度 表面外観	
			△ 液 ¹	△ 液 ²
実験例 22	メタノール 9	△ 液 ¹	2.15	光沢美観
23	4	5	2.20	/
24	4	10	2.28	/
25	4	5	3.00 ²	1.20
26	4	5	1.31	/
27	4	10	1.89	/
比較例 17	前処理なし	△ 液 ¹	0.22	スカリブ
18	4	5	0.17	スカリブ

(注) ① ; H₂SO₄ 400 ml / L + CrO₃ 20 g / L
② ; H₂SO₄ 200 ml / L + CrO₃ 400 g / L

実験例 28~33 及び比較例 19

乾燥した後、充分空氣置換した 2.0 L のステンレス製のオートクレーブに单量体として実験例 1 において開閉重合体を製造するさいに精製した 1.67 g の 5-シアノ-ビシクロ [2.2.1] -ヘプテン-2 (1.4 モル) および精密減圧装置を用いて減圧下で蒸留精製した 1.00 g の 5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ [2.2.1] -ヘプテン-2 (6 モル)、溶媒として使用直前に水素化カルシウムを用いて脱水および蒸留して精製した 9.0 g の 1,2-ジクロロエタンをらびに分子量調節剤として脱水および蒸留して精製した 14.8 g の 0-ヘキセン-1 (单量体に対して 0.6 モル%) を仕込み、充分搅拌した。この溶液に重合触媒として六塩化タンクステンの 1,2-ジクロロエタン溶液 (0.2 モル / L) 7.5~0.4 g、1,1-ジエトキシエタン (第三成分として) の 1,2-ジクロロエタン溶液 (0.6 モル / L) 75.0 ml およびジエチルアルミニウムクロライドの 1,2-ジクロロエタン溶液 (1.0 モル / L) 9.0~0 ml

(单量体 1 モルに対して六塩化タンクスステン 0.75 モリモル、ジエチルアルミニウムクロライド 4.5 モリモル、1,1-ジエトキシエタン 2.25 ミリモル)を加え、70℃においてよく攪拌しながら 5 分間煮合を行なつた。煮合終了後、実施例 1において同様单量体を精製したと同じ方法で精製を行なつた。その結果、2.39% のほぼ白色の粉末状の重合体が得られた。得られた重合体の元素分析を行なつたところ、5-シアノ-2-ビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2 を 71.3 モル含有する共重合体であることがわかつた。この重合体の屈元粘度(シメタカルカルミド中、温度 30℃、濃度 0.1 g/dL)は 0.72 であつた。

どのようにして得た湖港共重合体 1.00 重量部に、安定剤として 0.5 重量部の 2,6-ジ- β -ブロボノーノ-ブチル- α -ケゾールを実施例 1 と同様にして混合し、射出成形平板を作成した。前処理液としてメタノール、エタノール、 β -ブロボノーノ又はこれらの混合液を用いて前処理し、水洗後、実施例 1 と同様にして構成-クロム酸反応による

特開昭51-1487749)
エフテング処理から電解メソキ層まで順次施した。図 4 表に示すように、メソキ層の密着力は実用上十分な強度をもち、メソキ表面は光沢ある外観を呈した。

第 4 表

実施例又は 比較例No.	前処理液	初期 温度	温度 時間	強度 (kg/cm)	表面外観	
					(℃)	(分)
実施例 2.8	メタノール	25	3	1.80	光沢美觀	10
	"	25	10	1.92	"	
3.0	エタノール	25	5	1.36	"	
3.1	β -ブロボノーノ	35	10	1.27	"	
3.2	メタノール/エタノール (50:50)	25	5	1.71	"	
3.3	メタノール/エタノール (50:50)	25	5	1.55	"	15
比較例 1.9	前処理なし	—	—	0.12	マグブ	

実施例 3.4

実施例 1 で用いた 5-シアノ-2-ビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2 の湖港共重合体の射出成形平板

を用いて電解メソキを施した。メソキ方法はメタノール中に常温で 5 分間浸漬前処理し、水洗後、硫酸-過マンガン酸カリ温液([HgSO₄] 4.00 mol/L, [KMnO₄] 2.0 g/L)中に 60℃で 10 分間浸漬エフテングし、水洗後(硫酸)と同様にして構成性付与から電解メソキまでの処理を順次施した。得られたメソキ層は美しい外観を呈し、メソキ層の密着力は実施例 1 と同様の方法で測定した結果 2.10 kg/cm の剥離強度を示した。

実施例 3.5

実施例 3.4 において用いた 5-シアノ-2-ビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2 の湖港共重合体の射出成形平板をメタノール前処理液中に常温で 10 分間浸漬前処理し、水洗後これを硫酸液([HgSO₄] 6.00 mol/L)単独液中で 25℃で 5 分間浸漬エフテング処理し、水洗後、実施例 1 と同様にして構成性付与から電解メソキまでの処理を順次施した。得られたメソキ層は美しい外観を呈し、剥離強度は 1.05 kg/cm であつた。

実施例 3.6

実施例 3.4 の湖港共重合体の射出成形平板をメタノール前処理液中に常温で 5 分間浸漬前処理し、水洗後カソード水溶液(NaOH) 5.0 重量% 中に 50℃で 5 分間浸漬し、充分水洗後実施例 3.5 で用いた硫酸鉄溶液液中で 25℃で 5 分間浸漬エフテング処理した。次いで水洗後、実施例 1 と同様にして、構成性付与から電解メソキまでの処理を順次施した。

得られたメソキ層は光沢ある美しい外観を呈し、メソキ層の密着力(剥離強度)は 1.83 kg/cm であつた。

実施例 3.7

実施例 3.4 で用いた射出成形平板をメタノール前処理液中に常温で 10 分間浸漬前処理し、水洗後硫酸水溶液(硫酸浓度 4.5 重量%)中に常温で 5 分間浸漬し、充分水洗後実施例 3.6 と同様にして構成性付与から電解メソキまでの処理を順次施した。

得られたメソキ層は光沢ある美しい外観を呈し、密着力(剥離強度)は 0.13 kg/cm であつた。

実験例3-5

実験例3-4で用いた射出成形平板をメタノール900mlと酢酸エチル100mlの混合液中に置置て10分間後測定装置し、水波紋を出した。この測定装置板をEPC-2005-2813ST(インターナショナルプラスチック社製)を用いて圧力0.5 Torr、100ワットで5分間ガスとして水蒸気を用いてブローメマ照射を行なつた。このブローメマ照射処理した成形板に実験例1と同様にして感化性行年から遮光メッシュまでの距離を順次測した。

得られたメッシュは光沢ある美しい外観を呈し、滑走力(摩擦係数)は1.75kg/cmであった。

なお、メタノール・酢酸エチル混合液中の測定装置を行ななかつた以外は上と同様にして実験例3-4の射出成形平板にメッシュを施したこと、メッシュ面の滑走力(摩擦係数)は0.23kg/cmで外見はスキンシップといわれるフクレが発生した。

特許第51-148771号

6. 送別書類の目次

- | | | |
|---------|---|-----------|
| (1) 特許権 | 本 | 1 頁 |
| (2) 明細書 | 出 | 1 頁 |
| (3) 説明書 | 面 | 1 頁 / 1 頁 |
| (4) 請求書 | 秋 | 1 頁 |

7. 国外以外の定め者、特許出願人または代理人

- (1) 定め者
 住所 神奈川県横浜市鶴見区北幸尾4-29-9
 氏名 吉良正明
- (2) 特許出願人
 住所 神奈川県横浜市鶴見区富士塚一丁目13番12号
 氏名 上島謙
- (3) 代理人
 住所 東京都渋谷区渋谷4丁目19番14号
 氏名 関屋信輔

(2) 特許出願人

- 本
 (3) 代理人
 住所 東京都渋谷区渋谷4丁目1番地番光現ノ門ビル
 電話 504-0721
 氏名 弁理士(7210) 西崎和之
 住所 同所
 氏名 弁理士(7761) 石田義
 住所 同所
 氏名 弁理士(7107) 山口昭之